

2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2012

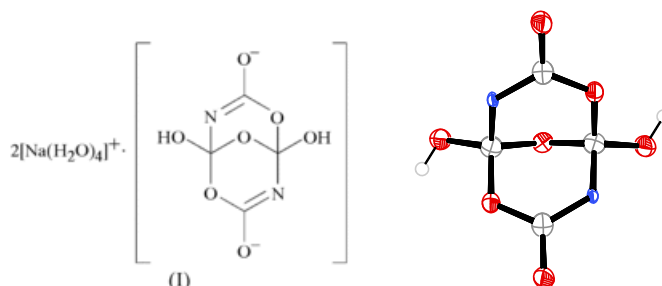
28. März 2012, 10:15–11:15 Uhr

| Name | Vorname | Matr.-Nr. | Code* |
|------|---------|-----------|-------|
|------|---------|-----------|-------|

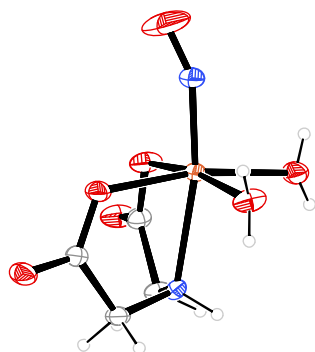
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Zur Röntgenmethode: In *Acta Cryst. C* **2007**, 63, m193, wurde das Natriumsalz eines neuartigen C_2 -symmetrischen Dianions publiziert. Formel und Ortep-Bild des Anions wurden wie gezeigt angegeben. Die größte Restelektronendichte ($0.96 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) liegt ca. 1 Å von den mit O^- bezeichneten Atomen entfernt, die nächstgrößeren sind vernachlässigbar klein. – Die Publikation wurde 2008 zurückgezogen.



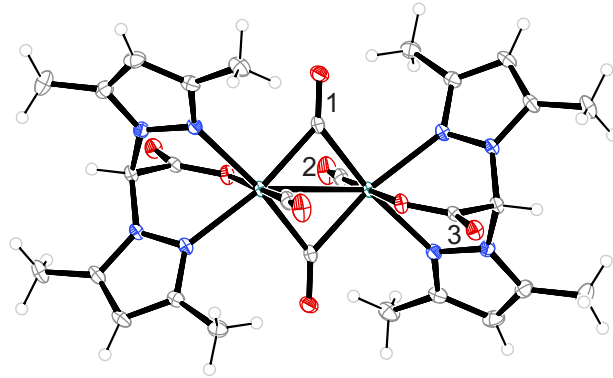
- (a) Schauen Sie die vorliegenden Daten kritisch an (beachten Sie dabei auch, dass die Schwingungsamplituden mehrfach gebundener Atome kleiner als diejenigen terminaler Substituenten sein sollten), und machen Sie einen Vorschlag, um welche (altbekannte) Verbindung es sich handeln könnte. Begründen Sie Ihre Schlussfolgerungen. [16 P.]
- (b) Was würden Sie tun, um Ihre Vermutung abzusichern, ohne die Substanz selbst in der Hand zu haben? [4 P.] (c) ... und was, wenn Sie eine Probe in der Hand hätten? [4 P.]
- 2 Verbindungen vom „braune-Ring“-Typ enthalten den Triplett- NO^- -Ligand und ein high-spin-Zentralmetallatom – so auch das (hypothetische) Stamm-Komplexkation $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$. In einem strukturell aufgeklärten Analog sind drei der Aqualiganden durch einen dreizähligen, dianionischen Amincarboxylat-Chelatbildner ersetzt. Wieder gibt es eine Auffälligkeit bei den Schwingungsellipsoiden: das Ellipsoid des Nitrosyl-O-Atoms ist senkrecht zur N-O-Achse diskusartig verbreitert (nicht nur zigarrenförmig, was man in der Projektion nicht unterscheiden kann):



- (a) Skizzieren Sie ein qualitatives MO-Schema von Triplett- NO^- . Handelt es sich um den Grundzustand? [4 P.] (b) Beschreiben Sie die Bindung in einem braune-Ring-Komplex anhand der maßgeblichen Orbitalwechselwirkungen. [16 P.] (c) Passen die Abweichung der Fe-N-O-Gruppe von der Linearität und das Schwingungsellipsoid des O-Atoms zu Ihrer Bindungsbeschreibung? [8 P.] (d) Wie ist der Gesamtspin des

Komplexes? [8 P.] (e) Welche Bindungsmodi des “nicht-unschuldigen” Nitrosylliganden außer Triplett-NO⁻ kennen Sie? Geben Sie typische M-N-O-Winkel für den jeweiligen Modus an. [12 P.]

- 3 Im aktuellen Heft von *Organometallics* (2012, 31, 2166) beschreiben Burzlaff *et al.* einen dinuklearen Rutheniumkomplex mit zwei monoanionischen Bis(pyrazolyl)acetato-Liganden. Die Moleküle sind C_i-symmetrisch (siehe Bild). Die IR-Frequenzen der Carbonyl-Streckschwingungen sind mit 1982, 1762 und 1675 cm⁻¹ (KBr) angegeben.



- (a) Ordnen Sie die Zahlenwerte den im Bild mit 1, 2 und 3 markierten CO-Gruppen zu. Begründen Sie kurz. [8 P.] (b) Das Programm Ortep zeichnet aufgrund seiner Standardeinstellungen eine Ru-Ru-Bindung ein – was zuerst einmal nichts heißt. Rechnen Sie kurz vor, welche Ru-Ru-Bindungsordnung erwartet werden darf. [12 P.] (c) Falls Sie eine Bindung ermittelt haben – wie sollte diese aussehen (σ , π , δ ; beteiligte Metall-AOs)? [8 P.]

Viel Erfolg!